ÜBER

METHYLEN-VERBINDUNGEN

UND EINIGE ANDERE

DERIVATE DER META-DIOXYBENZOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

ALFRED LUTHER

AUS

LEIPZIG.

LEIPZIG,
DRUCK VON HALLBERG & BÜCHTING.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren *Beckmann* und *Hantzsch*.

Der Procancellar.
Seeliger.

Nachstehende Arbeit wurde im Pharmakologischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Boehm,

möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährte Unterstützung und für das mir jederzeit in reichem Masse erwiesene Wohlwollen.

Vita.

Ich, Hermann Alfred Luther, wurde am 11. Juli 1878 in Leipzig geboren. Nach Besuch des König Albert Gymnasiums zu Leipzig widmete ich mich dem Apothekerberuf und begann 1901 mein Studium. 1902 legte ich mein pharmazeutisches Staatsexamen ab und studierte dann weiter Chemie. Nach bestandenen Verbandsexamen arbeitete ich im Pharmakologischen Institut und war bis zum 1. April 1906 Assistent an diesem Institute.

Vorlesungen hörte ich bei den Herren Professoren Beckmann, Boehm, Credner, Pfeffer, Wiener, Wislicenus †.

Vorliegende Untersuchungen wurden auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Boehm unternommen. Jener zeigte*), dass die Glieder der Phloroglucin-Reihe mehr oder weniger durch Formaldehyd in Methylenverbindungen überführbar sind. Die einzige Ausnahme bildete das tertiäre 1,3,5-Trimethylphloroglucin, das bei den Kondensationsversuchen, mit oder ohne Kondensationsmittel, bei niederer oder höherer Temperatur ausgeführt, stets unverändert zurückerhalten wurde.

Kernmethyle erhöhten die Reaktionsfähigkeit gegenüber Formaldehyd.

Die Methylenverbindungen der Phloroglucine liessen sich in der Regel durch die Spaltung mit Natronlauge und Zinkstaub in homologe Phloroglucine zerlegen. Aus der Natur der entstandenen Spaltungs-Phloroglucine konnte leicht erkannt werden, in welche Stellung die eingetretene Methylengruppe bei der Kondensation gegangen war.

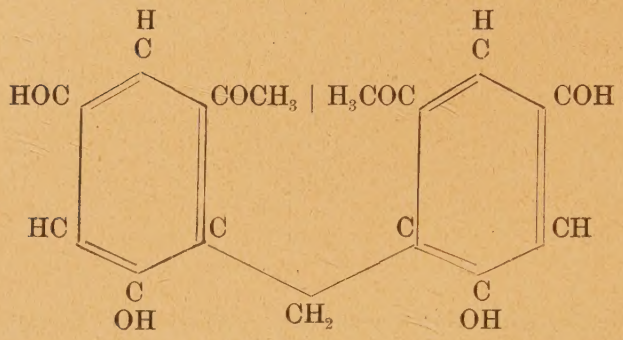
Phloroglucinemonomethyläther lieferte z. B. mit Formaldehyd kondensiert und nachher mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt als neues Spaltungsprodukt Methylphloroglucin-β-monomethyläther. Da nun die Konstitution des erhaltenen Spaltungsäthers bekannt war, war auch die Stellung der Methylengruppe in dem Methylenbisphloroglucinmonomethyläther leicht zu bestimmen.

Der erhaltene Methylphloroglucin-β-monomethyläther konnte nur entstehen, wenn die Methylengruppe bei der Kondensation in die o-Stellung zum Methoxyl gegangen war.

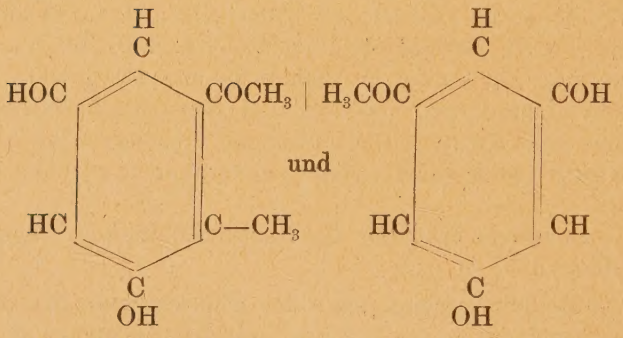
---

*) Annal. 329, 269.

Methylenbisphloroglucinmonomethyläther



zerfällt in



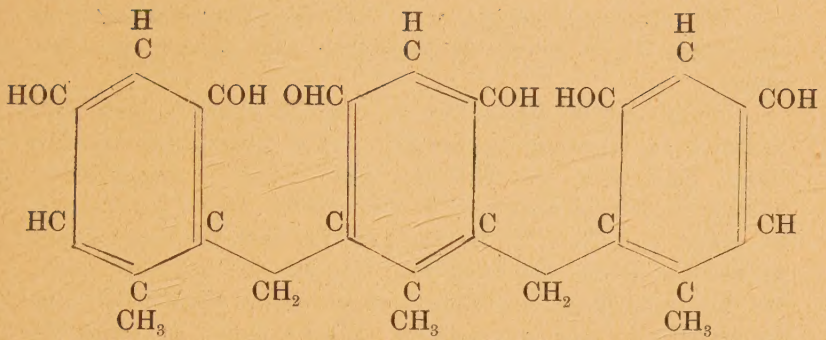
Methylphloroglucin-β-monomethyläther.

Phloroglucinmonomethyläther.

O. Simon*) untersuchte in dieser Richtung Methylenbisorcin. Es zeigte sich, dass sich die Methylenverbindungen des Orcins analog denen der Phloroglucin-Reihe verhalten. Sie werden durch Digestion mit Natronlauge und Zinkstaub in homologe m-Dioxybenzole zerlegt.

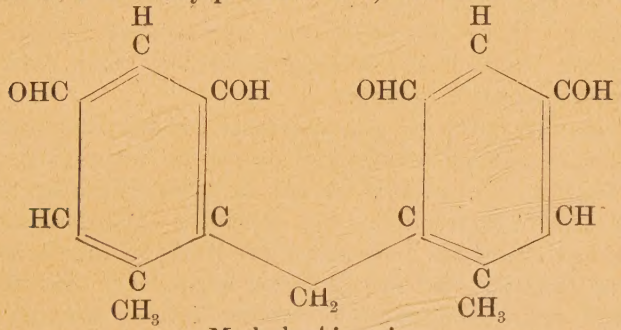
Bei der Spaltung von Methylenbisorcin erhielt Simon neben einem Dimethylphendiol in kleiner Menge ein Trimethylphendiol. Die Bildung des letzteren, höheren Homologen ist nur erklärlich, wenn bei der Kondensation von Orcin mit Formaldehyd mindestens drei Moleküle Orcin mit Formaldehyd in Umsetzung getreten sind und eine trimoleculare Methylenverbindung wie etwa

*) Annal. 329, 301.



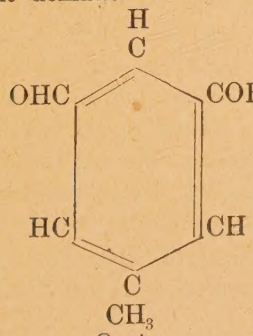
entstanden ist, wie es auch bei der Kondensation von Phloroglucin und Methylphloroglucin mit Formaldehyd der Fall ist.

In vorwiegender Menge ergab aber die Spaltung von Methylenbisorcin neben Orcin ein Dimethylphendiol Smp. 136—137°, das mit keinem der beiden bekannten Homologen des Orcins (m Xylorcins: 1:3 Dimethylphendiol 4:6, und β-Orcin 1:4 Dimethylphendiol 3:5) identisch war.



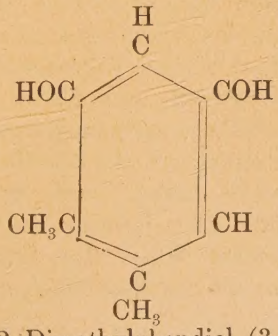
Methylenbisorcin.

zerfällt demnach in



Orcin.

und



1:2 Dimethylphendiol (3:5).

Die Methylen-Gruppe war bei der Kondensation von Orcin mit Formaldehyd in o-Stellung zum Kernmethyl getreten.

Meine erste Aufgabe war es nun, die einschlägigen Verhältnisse an Resorcin zu studieren. Aus käuflichem Resorcin wurde nach dem von Möhlau und Koch*) angegebenen Verfahren Methylenbisresorcin dargestellt. Diese Verbindung ist zuerst von Caro**) beschrieben. Er liess die Frage offen, an welcher Stelle das Methylen eintritt. Möhlau und Koch, die die Darstellung des Methylenbisresorcins hinsichtlich der Ausbeute verbesserten, nehmen stillschweigend an, dass die Methylengruppe die o-Stellung zu einem Hydroxyl einnimmt, bringen aber für diese Annahme keinen Beweis. Das Methylenbisresorcin musste, wenn es sich wie die entsprechenden Orcin- und Phloroglucinverbindungen verhielt, bei dem Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge Resorcin zurück- und ein homologes desselben liefern. Da alle drei möglichen Homologen des Resorcins bekannt waren, musste es möglich sein, auf diesem Wege die Stelle des eintretenden Methylens zu bestimmen. Diese Voraussetzungen wurden durch die folgenden Beobachtungen bestätigt.

Zunächst stellte es sich allerdings heraus, dass Methylenbisresorcin ungleich schwieriger durch die Natronlauge-Zinkstaubreaktion zu zerlegen ist als die entsprechenden Phloroglucin und Orcinderivate. Bei einfacher Digestion auf dem Wasserbad findet die Zersetzung des Methylenbisresorcins nur äusserst langsam und unvollständig statt, und erst bei Anwendung eines energischen Verfahrens konnte, wenn auch nur allmählich, die Spaltung durchgeführt werden.

Gut ausgewaschenes und zwischen Filtrierpapier abgepresstes Methylenbisresorcin wurde mit 2 Teilen Zinkstaub und fünf Teilen 15prozentiger Natronlauge 12 Stunden auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. Aus den in verdünnter Schwefelsäure aufgefangenen Zinkstaubfiltraten schied sich ein Niederschlag ab, der aus Nebenprodukten, die ich nicht näher untersucht habe, und unverändertem Methylenbisresorcin bestand. Der jeweilen erhaltene Niederschlag wurde so oft in gleicher Weise der Zinkstaub-Natronlaugespaltung unterworfen, bis das Ausbleiben der Spanreaktion in den Zinkstaub-

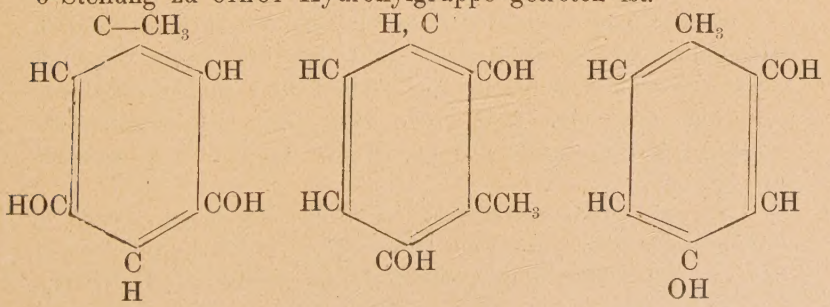
*) Ber. 27. 2888; **) Ber. 25. 947.

filtraten die vollständige Spaltung des angewandten Methylenbisresorcins anzeigte. Die vereinigten und mit Natriumkarbonat alkalisch gemachten Filtrate ätherte ich sechsmal aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein syrupartiges, rotes Phenolgemenge, das eine starke Spanreaktion und mit Eisenchlorid Blaufärbung gab. Da der Rückstand selbst nach tagelangem Stehen über Schwefelsäure nicht kristallinisch erstarrte und anscheinend durch harzige Beimengungen verunreinigt war, unterwarf ich ihn der Vakuumdestillation. An Spaltungs-Phenolen gewann ich so ungefähr 20 Prozent des angewandten Methylenbisresorcins zurück. Das Destillat erstarrte bald zu einer farblosen, strahligkristallinischen Masse, die zum grossen Teil aus Resorcin bestand.

Der Versuch, das dem Resorcin beigemengte homologe Phenol durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel, oder durch fraktionierte Kristallisation zu isolieren, führte zu keinem befriedigenden Resultate.

Es blieb daher nichts anderes übrig als die Trennung der beiden Phenole und ihre Identificierung durch Darstellung geeigneter bekannter, sicher zu charakterisierender Derivate derselben durchzuführen.

Bei der Kondensation von Resorcin mit Formaldehyd kommen für den Eintritt der Methylengruppe drei Möglichkeiten in Betracht. Tritt sie in m-Stellung zu den Hydroxylgruppen, so ist als Spaltungsphenol Orcin zu erwarten. Beim Eintreten in o-Stellung zu beiden Hydroxylen würde Dioxytoluol 1:2:6 Smp. 66° resultieren, während man Kresorcin 1:2:4 Smp. 103—104° erhält, falls die Methylen-Gruppe in o-Stellung zu einer Hydroxylgruppe getreten ist.



Orcin. Dioxytoluol. Kresorcin.

Da das bei der Spaltung des Methylenbisresorcins erhaltene Phenol-Gemenge, mit Natronlauge und Chloroform erhitzt, zwar eine Rotfärbung, nicht aber die für Orcin charakteristische Fluoreszenz ergab, schied der erste Fall, die Bildung von Orcin neben Resorcin, aus. Von den zwei übrigbleibenden möglichen Fällen hatte das Kresorcin als Spaltungsprodukt die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, da nach den von Simon mit Orcin gemachten Erfahrungen nicht anzunehmen war, dass die Methylengruppe zwischen die beiden Hydroxylgruppen treten würde.

Ich musste also versuchen, eine Verbindung von Kresorcin ausfindig zu machen, die in ihrer Löslichkeit oder ihrem sonstigen Verhalten von dem analogen Derivate des Resorcins sicher zu unterscheiden war.

Das Kresorcin ist zuerst von Knecht*) beschrieben worden. Es bildet kugelige Kristallaggregate (vom Smp. 103—104°, Siedepunkt bei 267—270°), leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Ligroin. Sein Verhalten gegen Bleizucker und salpetersaures Silber ist ganz dasjenige des Resorcins. Beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid gibt es einen dem Fluorescin gleichenden Körper. Mit Eisenchlorid versetzt, wird die wässerige Lösung grünblau. Diese Färbung ist nicht beständig, sondern blasst bald ab. Die Lösung in verdünnter Natronlauge färbt sich an der Luft rosarot und zuletzt blau. Mit Chlorkalklösung entsteht eine gelbe Färbung. Alle diese Reaktionen sind ungeeignet, um Kresorcin neben Resorcin nachzuweisen.

Das Verhalten von Resorcin und Kresorcin gegen Nitrobenzol und Schwefelsäure lässt zwar leicht Resorcin, nicht aber Kresorcin rekognoszieren.

Erhitzt man einige Resorcin-Kristalle mit ein paar Tropfen Nitrobenzol und konzentrierter Schwefelsäure, giesst die dick gewordene blaue Schmelze in Wasser und macht alkalisch, so erhält man eine prachtvolle zinnoberrote fluoreszierende Lösung. Kresorcin in gleicher Weise behandelt gibt keine Fluoreszenz.

Von Kresorcin waren bisher nur das von Kostanecki**) beschriebene Dinitroso und Dinitrokresorcin bekannt, ferner das von Klason***) dargestellte Dithioprodukt $C_7 H_6 (SH)_2$.

*) Annal. 215. 92. **) Ber. 20. 3135. ***) Ber. 20. 355.

Weitere Angaben fand ich in der Literatur über eine Kresorcincabonsäure*) und Kresorcinphtaleinsäure**).

Alle diese Derivate schienen mir wegen ihrer Ähnlichkeit mit den analogen Resorcinverbindungen nicht geeignet für eine Trennung von Kresorcin und Resorcin. Ich stellte daher einige noch nicht bekannte weitere Derivate des Kresorcins dar.

Bei der Benzoylierung in Natriumkarbonatlösung gelangte ich zuerst wider Erwarten zu einem gut kristallisierenden Monobenzoylprodukt Smp. 115—116°, das sich in Natronlauge löste und sich darin zu dem Dibenzoylkresorcin Smp. 83° weiter benzoylieren liess.

Das durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid erhaltene Diacetyl-Derivat war eine ölige Flüssigkeit, die im Kältegemisch nicht erstarrte, ganz ähnlich dem Resorcindiacetat und siedete bei 293—295° unter gewöhnlichem Drucke.

In seinem Verhalten gegen Brom und Chlor zeigte das Kresorcin abweichendes Verhalten von dem des Resorcins, indem als höchsthalogenhaltige Produkte nur die entsprechenden Tetraverbindungen isoliert werden konnten. Als Schmelzpunkte wurden für die Tetrabromverbindung 99—100°, für Tetrachlorkresorcin 69—70° gefunden. Durch ihre Unlöslichkeit in Sodalösung erwiesen sich diese Verbindungen als Ketohaloidderivate. Tetrachlorkresorcin konnte leicht durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in ein Dichlorid übergeführt werden. Smp. 78—79°. Ausserdem gelangte ich durch Bromieren in Chloroform zu einem Dibromid Smp. 86—87°.

Schliesslich untersuchte ich das Kresorcin auch auf seine Kuppelungsfähigkeit mit Diazoamidobenzol und erhielt bei dieser Gelegenheit ein Kresorcindisazobenzol Smp. 211 bis 212°, indem ich die konzentrierte alkoholische Kresorcin-Lösung mit $2^1/_2$ Molekülen Diazoamidobenzol auf dem Dampfbade digerierte.

Aber auch mit Hilfe dieser neu dargestellten Kresorcinderivate konnte ich keine Methode ausfindig machen, um Kresorcin neben Resorcin sicher nachzuweisen.

Dieses gelang mir schliesslich, wenn auch unter erheblichen Subsanzverlusten nach folgendem Verfahren.

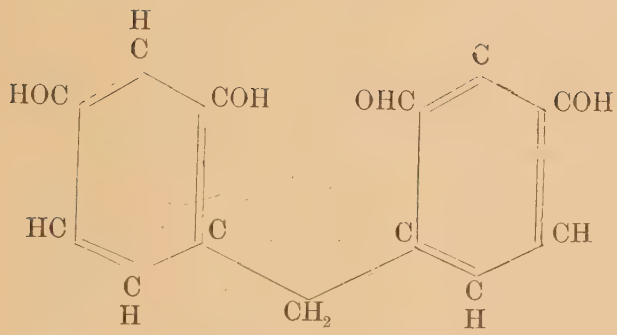
*) Ber. 18. 3203. **) Annal. 215. 95.

Das durch Vakuumdestillation gereinigte Gemenge der bei der Spaltung von Methylenbisresorcin in der angegebenen Weise erhaltenen Phenole, bestand grossenteils aus Resorcin. Nach der von Fitz*) bei Resorcin angewandten Methode stellte ich die Dinitrosoverbindungen der beiden Phenole dar. Dieselben sind gelblichbraune Kristallblättchen, die ungefähr bei 115° verpuffen. Sie lösen sich nicht in Äther, leicht aber in heissem Alkohol. Die Ausbeute nach dem genannten Verfahren beträgt bei sorgfältigem Arbeiten circa 80 Prozent der theoretischen. Die Dinitrosoverbindungen verrieb ich fein, suspendierte sie in Äther und schüttelte sie unter guter Kühlung bis zur Lösung mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3. Hierbei geht das Dinitrosoresorcin in Dinitroresorcin über, während das Kresorcinprodukt teilweise zu Dinitrokresorcin und teilweise zu Oxalsäure weiter oxydiert wird. Die entstandenen Dinitroverbindungen sind äusserst leicht in Äther löslich und werden leicht bei ihrer Entstehung von diesen aufgenommen, können aber trotzdem nicht ganz der weiteren, schädlichen Einwirkung der Salpetersäure entzogen werden. Man hat deshalb ziemlich grosse Substanzverluste. Den Äther wäscht man nach erfolgter Lösung der Dinitroprodukte zweimal mit Wasser und lässt ihn verdunsten. Die erhaltenen Nitroprodukte lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und ihre verschiedene Kristallform trennen. Zuerst schied sich das Dinitroresorcin in gelblichen Blättchen Smp. 142° ab, dann das Dinitrokresorcin in äusserst feinen Nädelchen Smp. 90°. Die Produkte wurden noch durch Elementaranalysen identifiziert.

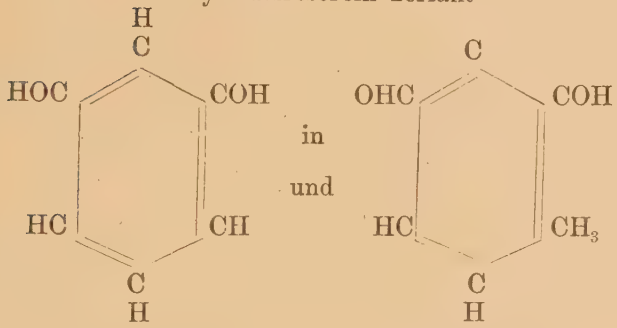
Bei der Kondensation von Resorcin mit Formaldehyd war also die Methylengruppe in o-Stellung zu nur einer Hydroxylgruppe getreten.

---

*) Ber. 8. 631.



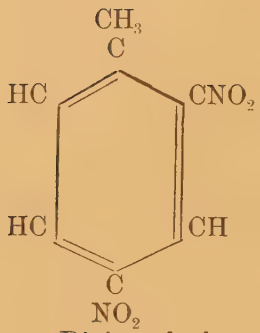
Methylenbisresorcin zerfällt



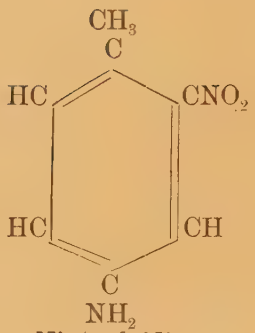
Resorcin. Kresorcin.

Das zu der Darstellung der oben erwähnten Derivate notwendige Kresorcin stellte ich mir abweichend von der von Knecht angegebenen Weise dar.

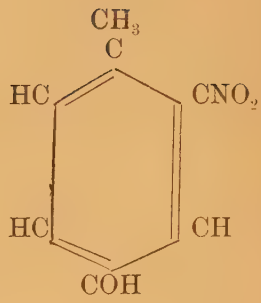
Dieser ging von den Dinitrotoluol Smp. 71° aus, das er durch partielle Reduktion mittels Schwefelammonium in Nitrotoluidin Smp. 78° überführte. Diese Reaktion geht mit Leichtigkeit und ganz guter Ausbeute vor sich. Das erhaltene Nitrotoluidin wurde durch Natriumnitrit und verdünnte Schwefelsäure diazotiert, die Diazoverbindung durch Kochen zersetzt und das gebildete Nitrokresol durch Äther der Reaktionsflüssigkeit entzogen. Bei dieser Operation sind ziemliche Verluste zu verzeichnen, da im günstigsten Falle, d. h. bei Anwendung von 3 kg verdünnter Schwefelsäure auf je 10 g Nitrotoluidin ungefähr 50 Prozent der theoretischen Ausbeute erzielt wurden. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Äthers ein dunkelgelbes Öl, das beim Stehen über Schwefelsäure zu Kristallen erstarrte. Aus siedendem Petroläther umkristallisiert schmolz das Nitrokresol bei 78°.



m. Dinitrotoluol
Smp. 71°.

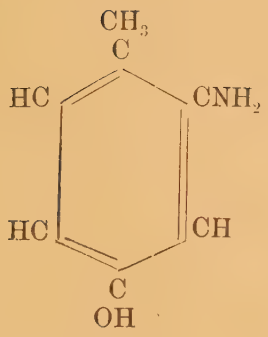


Nitrotoluidin
Smp. 78°.

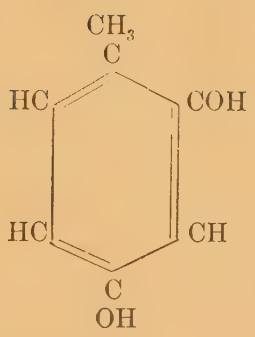


Nitrokresol
Smp. 78°.

Das so erhaltene Mononitokresol lieferte bei der Reduktion mit Salzsäure und Zinn ein Amidokresol, doch war auch diese Umsetzung mit erheblichen Verlusten verknüpft. Die Reaktion begann erst beim Erwärmen, sobald sie aber eingetreten war, erwärmte sich die Masse von selbst zu stürmischen Sieden. Nach beendigter Reaktion wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung des vom Schwefelzinn abfiltrierten salzsauren Amidokresols war farblos, färbte sich aber wegen der sehr leichten Zersetzbarkeit des Körpers beim Eindampfen an der Luft dunkelbraun unter Abscheiden von Schmieren. Versuche, die Lösung in einem Strom von Schwefelwasserstoff, Leuchtgas, Kohlensäure oder Wasserstoff einzudampfen, gaben keine sonderlich günstigen Resultate. Am besten gelingt es, die Lösung im Vakuum einzudampfen. Das Amidokresol liefert abermals diazotiert das gewünschte Kresorcin. Wegen der erwähnten leichten Zersetzbarkeit des salzsauren Amidokresols ist es übrigens zweckmässiger, dasselbe bei der Weiterverarbeitung zu Kresorcin gar nicht zu isolieren, sondern die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung desselben direkt zu verwenden und nur durch Eindampfen von 20 ccm den Gehalt zu berechnen.



Amidokresol.



Kresorcin.

Da, wie gezeigt, der Methode von Knecht verschiedene Mängel anhaften, schlug ich bei der Darstellung des Kresorcins einen anderen Weg ein.

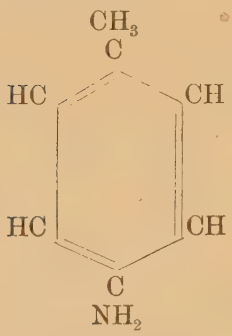
Ich ging von Paratoluidin Smp. 45° aus, das ich nach den Angaben von Nölting und Collin*) nitrierte. Nach diesem Verfahren gelangt man leicht und mit fast quantitativer Ausbeute zu einem Nitrotoluidin Smp. 78°. Da letzteres bei seiner Diazotierung wie schon Knecht gezeigt hat, schlechte Ausbeuten an Nitrokresol gibt, wurde es in seine Acetyl-Verbindung Smp. 144,5° übergeführt. Dieses Produkt lässt sich nach dem Verfahren von Wallach**) leicht mit Eisen und Essigsäure reduzieren. Es gelingt hierbei, das Acetyl-Produkt ohne Elimination der Acetylgruppe zu reduzieren, bei einer Ausbeute von 85 Prozent der theoretischen. Das erhaltene p-Acet-m-toluylendiamin schmilzt bei 159°.

Diamine lassen sich nicht ohne weiteres durch Diazotierung in die entsprechenden Phenole überführen; ist aber, wie in vorliegendem Falle, die eine Amidogruppe durch den Acetylrest vor dem Einwirken der salpetrigen Säure geschützt, so gelingt die schrittweise Einführung der Hydroxylgruppen an Stelle der Amidogruppen ganz gut. Das erhaltene p-Acet-m-toluylendiamin liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotiert ein Acetamidokresol Smp. 224—225°.

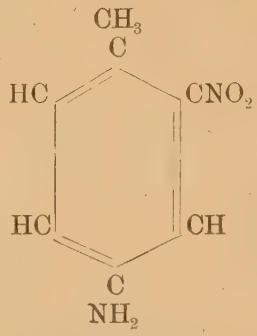
Letzteres entsteht bei richtig geleiteter Operation, falls man nämlich die Umwandlung des diazotierten Acettoluylendiamins in nicht zu saurer Lösung bewerkstelligt und nicht zu lange kocht, fast quantitativ. Aus dem Acetamidokresol

*) Ber. 17, 263. **) Annal. 23,4 3.

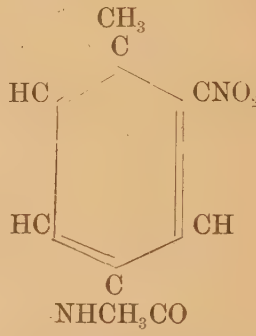
lässt sich durch Kochen mit Salzsäure leicht die Acetylgruppe entfernen und das erhaltene Amidokresol liefert abermals diazotiert Kresorcin. Die Ausbeute bei den beiden letzteren Operationen sind aber wesentlich schlechtere, wie bei vorhergehenden Prozessen, indem nur etwa 60 Prozent Amidokresol und 50 Prozent Kresorcin der theoretischen Menge erhalten wurden.



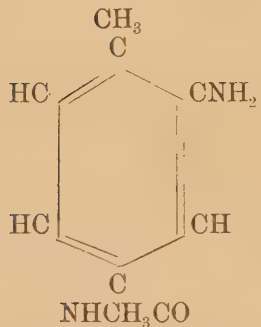
p Toluidin
Smp. 75°.



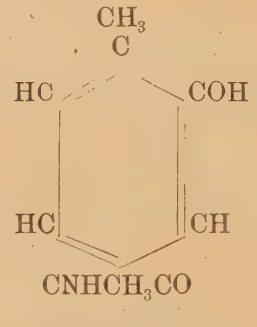
Nitrotoluidin
Smp. 78°.



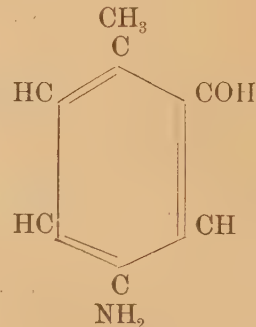
p Acetnitrotoluidin
Smp. 144,5°.



p Acet-m-tolnilendiamin
Smp. 159°.



Acetamidokresol
Smp. 224—225°.



Amidokresol

Das Kresorcin lässt sich nicht gut durch Umkristallisieren reinigen. Man unterwirft es zweckmässiger der Vakuumdestillation. Es geht eine in schwachgelbliche, dicke Flüssigkeit über, die bald strahlig-kristallin erstarrt.

Mit Formaldehyd, in der gebräuchlichsten Weise behandelt, liefert Kresorcin eine weisse bis schwach rosa gefärbte Methylenverbindung in so gut wie quantitativer Menge. Das Produkt ist meistens undeutlich mikrokristallin, ganz

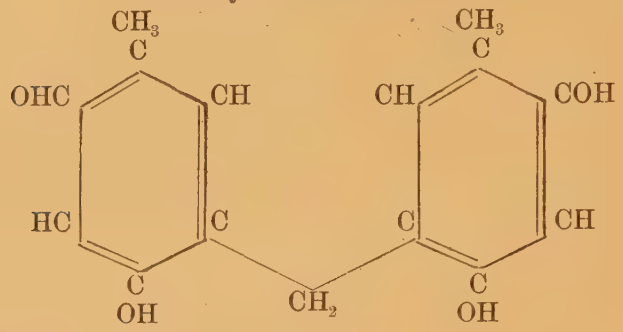
ähnlich der Resorcinverbindung. Zuweilen scheiden sich auch grössere Kristalle ab, Prismen, die dann oft zu Büscheln vereinigt sind. Das Präparat wurde gut ausgewaschen und ohne weitere Reinigung der Zinkstaub-Natronlaugespaltung unterworfen. Das durch Spaltung des Methylenproduktes mit Zinkstaub und Natronlauge in der schon beschriebenen Weise erhaltene Phenolgemenge konnte ich durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol trennen. Es schieden sich aus der heissen Lösung beim Erkalten dünne, farblose Blättchen ab vom Schmelzpunkt 124—125°. Aus der Mutterlauge gewann ich noch Kresorcin zurück, das ich durch Umkristallisieren aus siedendem Petroläther reinigte und durch seinen Schmelzpunkt identifizierte.

Für den Eintritt der Methylengruppe bei der Kondensation von Kresorcin mit Formaldehyd kommen drei Möglichkeiten in Betracht. Tritt die Methylengruppe wie bei Orcin in o-Stellung zum Kernmethyl, so wird man als Spaltungsprodukt das von Simon*) zuerst dargestellte und beschriebene 1,2 Dimethylphendiol (3,5) Smp. 136—137° zu erwarten haben. Wirkt aber die eine Hydroxylgruppe orientierend auf die neu eintretende Gruppe, so wird als Spaltungsphenol m-Xylorcin Smp. 124,5—125° resultieren. In dem dritten möglichen Falle, d, h. wenn die Methylengruppe in o-Stellung zu beiden Hydroxylgruppen treten würde, müsste als Homologes des Kresorcins 1,3 Dimethylphendiol (2,4) Smp. 146—148° auftreten. Die drei möglichen Isomeren waren also alle bekannt. Wie schon gesagt, schieden sich aus der heissen Benzollösung der Spaltungsphenole farblose dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 124—125° ab, stimmten damit also mit dem für Xylorcin verlangten überein. Auch in ihrem sonstigen Verhalten zeigten sie die gleichen Eigenschaften wie dieses Phenol. Mit Eisenchlorid gab die wässrige Lösung eine blaugrüne Färbung, die sehr schnell wieder verschwand unter Abscheidung weisser Flocken. Mit Natronlauge und Chloroform erhitzt, färbte sich die Lösung gelb, ohne Fluoreszenz. Zur weiteren Identifizierung stellte ich aus dem erhaltenen Phenol das Benzoylprodukt dar, das in allen seinen Eigenschaften mit dem aus synthetisch gewonnenen Xylorcin dargestellten Dibenzoat Smp. 154—155° übereinstimmte.

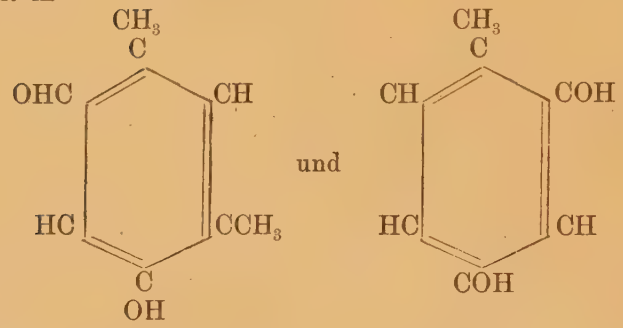
*) Annal. 329. 305.

Bei der Kondensation von Kresorcin mit Formaldehyd war also die Methylengruppe gleichfalls in o-Stellung zu nur einer Hydroxylgruppe getreten.

Methylenbiskresorcin



zerfällt in



Xylorcin Smp. 124—125°. Kresorcin.

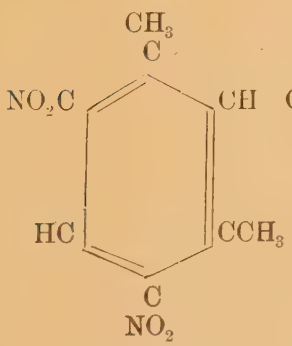
Das Xylorcin wurde zuerst von Pfaff*) dargestellt und beschrieben. Es sublimiert teils in Form mikroskopisch kleiner Kristalle, teils achteckiger gestreifter Tafeln. Aus Chloroform kristallisiert es in blendend weissen Kristallen. Es ist leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, Alkohol und Äther. Der Geschmack ist stark sauer. Neu konnte ich beobachten, dass das Xylorcin aus wässriger Lösung je nach deren Konzentration wasserfrei oder mit einem Moleküle Kristallwasser auskristallisiert. In ersterem Falle sind es derbe, grosse, polygonale Platten, in letzterem grosse, prismatische Nadeln. Mit Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung Blaufärbung, die sehr schnell wieder verschwindet.

*) Ber. 16. 1138.

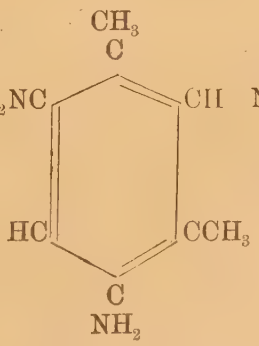
Zur weiteren Charakterisierung stellte ich das Dibenzoat des Xylorcins dar Smp. 154—155°, farblose Prismen, oft zu Geschieben vereinigt. Durch Bromieren in Chloroformlösung gelangte ich zu einem Monobrom-Produkt Smp. 119—120°. Durch Behandeln mit Diazoamdobenzol in alkoholischer Lösung gelang es nicht, in das Phenol den Azorest einzuführen, obwohl es die von dieser Gruppe mit bevorzugten o-Stellungen zum Hydroxyl frei hat, kuppelte es nicht.

Pfaff ging bei der Darstellung des Xylorcins von Dinitrometaxylol Smp. 93° aus. Dieses reduzierte er mittels Schwefelammonium zu Nitroxylidin Smp. 123°. Letzteres diazotierte er mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter sehr guter Kühlung mit Eis und Kochsalz. Die entstandene Diazoverbindung zersetzte er durch Kochen und gelangte zu einem Mononitroxylenol. Smp. 95°. Durch Reduktion dieses Nitroproduktes mit Zinn und Salzsäure erhielt er ein Amidoxylenol Smp. 161°. Letzteres ist eine beständige Verbindung. Seine wässrigen Lösungen lassen sich ohne Harzbildung an der Luft eindampfen. Es unterscheidet sich hierin vorteilhaft von seinem niederen Homologen, dem Amidokresol.

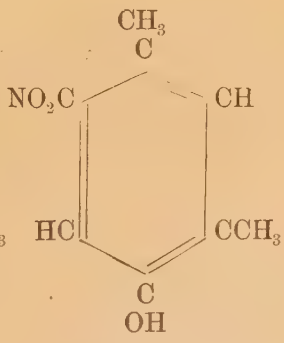
Abermals diazotiert ergab das Amidoxylenol das gewünschte Xylorcin Smp. 124 bis 125°. Das aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit mit Äther ausgeschüttelte Phenol wurde zur weiteren Reinigung aus Chloroform umkristallisiert, wodurch es in blendend weissen Kristallen erhalten wurde.



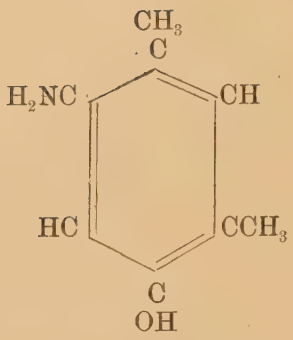
Dinitroxylol.



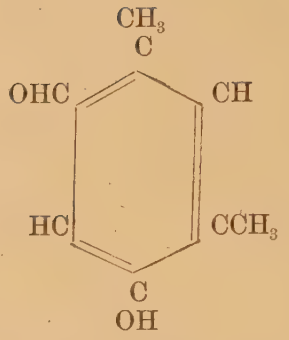
Nitroxylidin.



Nitroxylenol.



Amidoxylenol.



Xylorcin.

Im grossen Ganzen stellte ich das Xylorcin nach den Angaben Pfaffs dar. Als Ausgangsmaterial nahm ich Xylidin 1:3:4 Sdp. 212° und nitrierte es nach den Angaben von Nölling und Collin*). Aus 100 g angewandtem Xylidin erhielt ich ungefähr 100 g reines Nitroprodukt Smp. 123°, das ich durch Diazotierung in Nitroxylenol Smp. 95° überführte. Abweichend von Pfaff, nahm ich diese Operation nicht unter Kühlung vor, sondern in der Siedehitze, da ich gefunden hatte, dass die Umsetzung in der Kälte äusserst langsam von statten ging. Die Ausbeute war bei beiden Modifikationen gleich, etwa 50 Prozent der theoretischen. Die Weiterverarbeitung des Nitroxylenols zu Amidoxylenol und schliesslich zu Xylorcin war ganz die von Pfaff angegebene und schon beschriebene. Aus 100 g in Arbeit genommenem Xylidin erhielt ich aber nur 16—18 g Xylorcin.

Das Xylorcin kondensiert sich leicht und mit fast quantitativer Ausbeute mit Formaldehyd. Das Methylenbisxylorcin schmilzt bei 251° und krystallisiert gut aus verdünntem Alkohol mit einem Molekül Kristallwasser in sechsseitigen Täfelchen.

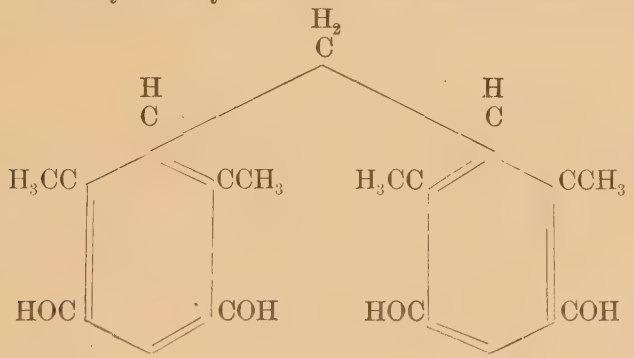
Versuche durch Digestion mit Natronlauge und Zinkstaub die Methylenverbindung zu spalten, führten zu einem negativen Resultat, da das angewandte Methylenbisxylorcin stets unverändert zurückgewonnen wurde. Es gelang also nicht, auf die bisher angewandte Weise die Konstitution dieser Verbindung zu ermitteln. Jedoch gestattet sein Verhalten gegen Diazoamidobenzol, einige Schlüsse in dieser Richtung zu ziehen.

*) Ber. 17. 265.

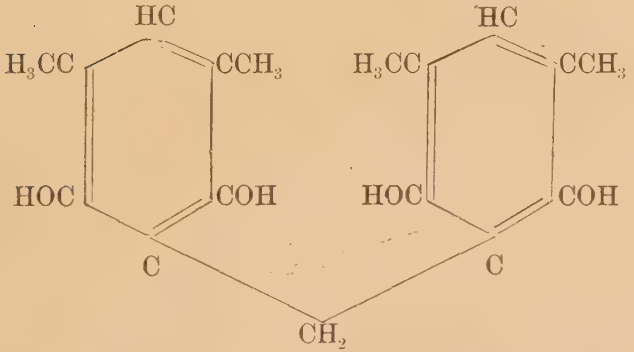
Es zeigte sich, dass Methylenbisxylorcin beim Erwärmen mit einer alkoholischen Diazoamido-Lösung kuppelte. Es schieden sich geringe Mengen roter Nädelchen ab, die bei 234° schmolzen. Leider reichten die erhaltenen Mengen nicht zur Analyse aus, so dass das Produkt nicht weiter charakterisiert werden konnte. Das Xylorcin kuppelte, wie schon gesagt, nicht mit Diazoamidobenzol.

Für Methylenbisxylorcin sind nur zwei Formeln möglich

I.



II.



In Formel I sind zwei zu den Hydroxylen orthoständige Methine frei. Hier wäre also die Möglichkeit der Aufnahme des Azorestes wenigstens nach unseren bisherigen Kenntnissen nicht ausgeschlossen. Man darf daher die Formel I für Methylenbisxylorcin wenigstens für die bei weitem wahrscheinlichere bezeichnen.

In Formel II sind nur die Metastellung zu beiden Hydroxylen unbesetzt. Nach allen bisherigen Erfahrungen*)

*) Ber. 17. 358. Anm.

ist es höchst unwahrscheinlich, dass der Azorest an dieser Stelle aufgenommen wird.

Als eventuelles Spaltungsphenol müsste man dann 1:2:3 Trimethylphendiol (4:6) erwarten. Bei der Kondensation von Xylorcin mit Formaldehyd wäre demnach die Methylengruppe in Orthostellung zu den beiden Kernmethylen getreten. Das Nichtkuppeln von Xylorcin mit Diazoamidobenzol bestätigt die von Griess*) und Täuber**) gemachten Beobachtungen, dass auch Phenole, die die von Azoresten bevorzugten Para- und Orthostellen unbesetzt halten, nicht immer glatt mit allen Diazokörpern kuppeln, sondern dass auch die Natur der Diazoverbindung von Einfluss ist auf den Verlauf der Reaktion.

Das von Methylenbisxylorcin zu erwartende Spaltungsphenol das 1:2:3 Trimethylphendiol (4:6) schmilzt bei 163 bis 164°. Es ist von Simon†) zuerst bei der Spaltung von nicht gereinigten Methylenbisorcin erhalten worden. Es sind farblose Nadeln oder rhombische Blättchen, leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwieriger in Benzol und Chloroform. Gegen Eisenchlorid reagiert es ganz ähnlich wie die niedrigen Homologen, doch blasst die Blaufärbung noch rascher ab. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Chloroform färbt sich die wässrige Lösung gelb, ohne jede Fluoreszenz.

Das Phenol gibt in quantitativer Ausbeute mit Formaldehyd und Schwefelsäure eine Methylen-Verbindung, die sich direkt in feinen Nädelchen ausscheidet. Smp. 228—229°.

Die Spaltungsversuche mit Zinkstaub und Natronlauge führten leider nicht zu dem erwarteten Tetramethylphendiol, da ich das Methylenprodukt stets wieder unverändert zurückerhielt und nur ganz geringe, nicht in Betracht kommende Mengen gespalten wurden.

---

*) Ber. 17. 341. **) Ber. 26. 873. †) Annal. 329. 309.

Experimenteller Teil.

Methylenbisresorcin.

10 g Resorcin löst man in einem erkalteten Gemisch von 65 g Wasser und 35 g konzentrierter Schwefelsäure und gibt zu dieser Lösung 4,1 g einer 34prozentigen Formaldehyd-Lösung. Nach wenigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter Erwärmung, der man durch Kühlung möglichst vorbeugt. Erhitzt sich die Reaktionsflüssigkeit zu sehr, so entsteht ein in Alkalien und Alkohol unlösliches Polymerisationsprodukt. Nach ungefähr einstündigem Stehen ist die Reaktion beendigt. Man saugt ab und wäscht gut aus. Die Ausbeute betrug bis 80% der theoretischen.

Trennung der Spaltungsphenole von Methylenbisresorcin.

Die Methode der Spaltung des Methylenbisresorcins mit Zinkstaub und Natronlauge und die Isolierung der bei dieser Spaltung entstandenen Phenole ist oben schon angegeben*).

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g der auf diese Weise erhaltenen und gereinigten Spaltungs-Phenole in 500 g Wasser versetzt man mit 12 g Essigsäure und dann mit einer konzentrierten Lösung von 14 g Natriumnitrit. Nach $^1/_4$ Stunde giesst man das Reaktionsgemisch in 100 g verdünnte Schwefelsäure und filtriert den Niederschlag nach einer Stunde ab. Die so erhaltenen Dinitrosoprodukte oxydiert man ohne weitere Reinigung nach dem Trocknen, indem man die in Äther fein suspendierten und zerriebenen Kristalle durch Schütteln mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 im Scheidetrichter in Lösung bringt. Bei dieser Operation muss man für gute Kühlung sorgen. Den Äther wäscht man zweimal mit Wasser und lässt ihn verdunsten. Die so erhaltenen Dinitroprodukte trennt man durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser. Das Dinitrokresorcin bleibt als das leicht löslichere in der Mutterlauge und kristallisiert schliesslich in feinen langen Nadeln aus, die sich leicht schon an ihrer Form von den sich zuerst abscheidenden gelblichen Blättchen des Dinitroresorcin unterscheiden lassen. Dinitrokresorcin Smp. 90°, Dinitroresorcin Smp. 142°.

Dinitrokresorcin aus der Spaltung:

I. 0,1108 g Subst. gaben bei 752 $^m/_m$ Druck und 20° C 13,05 $^c/_c$ feuchten Stickstoff entsprechend 0,01477 g N.

*) pag. 6 und 10.

II. 0,0979 g Subst. gaben bei 752 $^{m}/_{m}$ Druck und 20° C 11,57 $^{c}/_{c}$ N entsprechend 0,01309 g N.

III. 0,1434 g gaben 0,0398 g H_2O entsprechend 0,00445 g H.
0,1434 g „ 0,2057 g CO_2 „ 0,0560 g C.

Berechnet für $C_7 H_6 N_2 O_6$		Gefunden I.	II.	III.
C	= 39,25	—	—	39,08
H	= 2,80	—	—	3,10
N	= 13,08	13,33	13,37	—

Dinitroresorcin aus dem Phenolgemenge der Spaltung:

I. 0,1656 g gaben 0,0337 g H_2O entsprechend 0,0038 H.
0,1656 g „ 0,2163 g CO_2 „ 0,05898 g C.

II. 0,1224 g gaben bei 754 $^{m}/_{m}$ Druck und 16° C. 18,08 $^{c}/_{c}$ N entsprechend 0,0174 g N.

Berechnet für $C_6 H_4 N_2 O_6$		Gefunden I.	II.
C	= 36,00	35,62	—
H	= 2,00	2,29	—
N	= 14,00	—	14,25

Darstellung von Kresorcin.

Nitrotoluidin*) 1 : 2 : 4.

Man löst 100 g Paratoluidin Smp. 45° in 200 g konzentrierter Schwefelsäure, kühlt die Lösung mit Eis und Kochsalz auf 0° ab und lässt aus einem Scheidetrichter unter ständigem Umrühren ein Gemisch von: 75 g Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. und 300 g Schwefelsäure einfliessen. Die Temperatur darf höchstens einige Grade über 0 steigen.

Man filtriert von einer kleinen Quantität Unreinigkeiten ab, verdünnt auf 15=20 l und sättigt mit Soda. Das unreine Produkt wird aus zehn Teilen 50prozentigem Alkohol umkristallisiert. Smp. 77°. 100 g. Toluidin ergaben ungefähr die gleiche Menge Nitroprodukt.

p-Acet-m-tolnylendiamin.

Nitrotoluidin Smp. 77° wird mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Das Reaktionsprodukt giesst man in kaltes Wasser. Es scheidet sich ein kristallinisch erstarrendes Öl aus, das durch Umkristallisation aus viel

*) Ber. 17. 263.

heissem Wasser gereinigt wird. Die resultierende Acetylverbindung schmilzt bei 144,5. Ich erhielt ungefähr 90 Prozent der theoretischen Menge.

Zur Reduktion des Acetnitrotoluidins verfährt man nach Wallach folgendermassen:

20 g Nitroacettoluidin werden in 50 c/c Eisessig gelöst, mit 200 c/c Wasser versetzt und in die heisse Lösung nach und nach 20 g Eisenpulver eingetragen. Es tritt eine ziemlich heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung noch kurze Zeit erwärmt und dann die kochend heisse Lösung filtriert wird. Beim Erkalten scheidet sich die Acetdiamidoverbindung als dicker Kristallbrei aus, verunreinigt durch ausgeschiedenes basisches Eisenacetat, von dem die Kristalle nach dem Absaugen und Trocknen leicht durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser befreit werden können. Die Reduktion ging glatt von statten, so dass 85 Prozent unreines Acettoluylendiamin erhalten wurden. Smp. 159°.

Acetamidokresol.

20 g Monoacettoluylendiamin und 9 g Natriumnitrit reibt man mit Wasser an und giesst das Gemisch in eine Druckflasche von circa 300 c/c Inhalt, die man dann fast ganz mit Wasser vollfüllt. Hierauf giebt man schnell 35,6 g 25prozentige Salzsäure hinzu und schüttelt unter sorgfältiger Eiskühlung bis zur Lösung. Nach kurzem Stehen erwärmt man die Reaktionsflüssigkeit im offenen Kolben bis zum beginnenden Sieden und lässt nach Schwächerwerden der Gasentwicklung erkalten.

Es scheiden sich in reichlicher Menge lange, spiessförmige Kristalle von gelber Farbe ab. Die Kristalle werden abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Glänzende Prismen Smp. 224—225°. Das Acetamidokresol entsteht bei richtig geleiteter Operation, falls man nämlich die Umwandlung des diazotierten Acettoluylendiamins in nicht zu saurer Lösung bewerkstelligt, und nicht zu lange kochte, fast quantitativ.

Kresorcin.

Das erhaltene Acetamidokresol verseifte ich durch Kochen mit 10 Teilen 25prozentiger Salzsäure. Nach dem Erkalten schieden sich schöne seidenglänzende Kristalle von salzsaurem

Amidokresol ab, die aber nicht isoliert, sondern durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht wurden. In letzterer bestimmte ich durch Eindampfen von 20 % den Gehalt an salzsaurem Amidokresol. Die überschüssige Salzsäure stumpfte ich mit Natriumkarbonat zum Teil ab und fügte auf je ein Molekül Amidokresol ein Molekül Natriumnitrit hinzu. Nach kurzem Stehen erhitzte ich, und es entwich unter stürmischer Gasentwicklung Stickstoff. Die erkaltete und alkalisch gemachte Lösung ätherte ich viermal aus. Der Äther hinterliess nach dem Abdestillieren kugelige Kristallaggregate, die ich durch zweimalige Vakuumdestillation reinigte. Es resultierte Kresorcin. Smp. 103—104°.

Wie schon oben angegeben, war die Verseifung des Acetamidokresols und die Diazotierung des Amidokresols mit ziemlichen Verlusten verknüpft, da die Ausbeute an Amidokresol zirka 60 Prozent und an Kresorcin etwa 50 Prozent der theoretischen betrug.

Dibromkresorcin.

Ein Molekül in Chloroform suspendiertes Kresorcin wird sukzessive mit drei Molekülen Brom, das in wenig Chloroform gelöst ist, versetzt. Der nach dem Abdunsten erhaltene Rückstand wird durch Abpressen zwischen Filtrierpapier und Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Lange, weisse Nadeln. Sehr voluminös. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem. Smp. 86—87°. Die Ausbeute betrug ungefähr 90% der theoretischen.

I. 0,1869 g gaben 0,2501 g Ag Br entsprechend 0,1064 g Br.
II. 0,1975 g „ 0,2635 g Ag Br „ 0,1121 g Br.
III. 0,3200 g „ 0,0680 g H_2O „ 0,0080 g H
und 0,3533 g CO_2 entsprechend 0,0963 g C.

Berechnet für $C_7 H_6 Br_2 O_6$		Gefunden I.	II.	III.
C	= 29,83	—	—	30,10
H	= 2,13	—	—	2,50
Br	= 57,09	56,93	56,76	—

Tetrabromkresorcin.

Zwei Gramm Kresorcin werden in 20 Teilen Wasser gelöst und nach und nach einer Mischung von 14 g Brom und 400 g Wasser unter kräftigem Umschütteln zugegeben.

Der entstandene Niederschlag wird nach dem Erhärten abgesaugt, getrocknet und dann einmal aus Schwefelkohlenstoff und zweimal aus schwer siedendem Petroläther umkristallisiert. Smp. 99—100°.

Rhombische Tafeln von schwach gelblicher Farbe. Leicht in Alkohol, Äther löslich, aus Jodkaliumlösung Jod abscheidend; in kohlensaurem Natron unlöslich, leicht aber in Natronlauge unter Bromoformentwicklung. Beim Aufbewahren zersetzt sich das Bromid unter Braunwerden. Die Ausbeute betrug 90% der theoretischen.

I. 0,2053 g gaben 0,3483 g Ag Br entsprechend 0,1482 g Br
II. 0,2095 g „ 0,3560 g Ag Br „ 0,1514 g Br.
III. 0,5170 g „ 0,0509 g H_2O „ 0,00569 g H
und 0,3619 g CO_2 entsprechend 0,09869 g C.
IV. 0,5000 g gaben 0,0443 g H_2O entsprechend 0,00495 g H
und 0,3504 g CO_2 entsprechend 0,0955 g C.

Berechnet für		Gefunden			
C_7 H_4 Br_4 O_2		I.	II.	III.	IV.
C	= 19,54	—	—	19,08	19,10
H	= 0,90	—	—	1,1	0,98
Br	= 72,72	72,18	72,30	—	—

Tetrachlorkresorcin.

Zur Darstellung dieser Verbindung übergiesst man 1 Teil Kresorcin mit der 5—6fachen Menge wasser- und alkoholfreiem Chloroform und leitet unter Abkühlen trockenes Chlorgas ein. Der Kolben ist mit einer Ableitungsröhre versehen, die ein Chlorkalciumrohr trägt, um das Anziehen von Wasser durch die Salzsäuredämpfe zu verhüten. Das Kresorcin geht allmählich in Lösung, und man fährt solange mit Einleiten fort, bis in der Lösung deutlich freies Chlor vorhanden ist. Ein Teil des entstandenen Tetrachlor-Derivates kristallisiert in gut ausgebildeten, grossen Kristallen schon beim Stehen der Lösung aus, der Rest wird durch Verdunsten des Chloroforms gewonnen und je einmal aus Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkristallisiert Farblose, gut ausgebildete rhombische Tafeln oder Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Natriumkarbonatlösung. Schmelzpunkt 69—70°. Die Ausbeute betrug ca. 70% der theoretischen.

I. 0,3459 g gaben 0,0492 g H_2O entsprechend 0,0055 g H und 0,4083 g CO_2 entsprechend 0,1113 g C.
II. 0,3421 g gaben 0,0349 g H_2O entsprechend 0,0039 g H und 0,4034 g CO_2 entsprechend 0,1100 g C.
III. 0,1332 g gaben 0,2919 g Ag Cl entsprechend 0,07218 g Cl.
IV. 0,1242 g „ 0,2709 g Ag Cl „ 0,0670 g Cl.

Berechnet für	Gefunden			
$C_7 H_4 Cl_4 O_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 32,08	32,18	32,15	—	=
H = 1,53	1,59	1,14	—	—
Cl = 54,16	—	—	54,19	53,94

Dichlorkresorcin.

Tetrachlorkresorcin wird durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür reduziert. Beim Erkalten scheidet sich das Dichlor-Produkt in feinen Nädelchen sehr voluminös ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen kristallisiert man aus schwer siedendem Petroläther um. Smp. 78—79°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, mit dessen Dämpfen es teilweise flüchtig ist.

I. 0,1511 g gaben 0,2218 g Ag Cl entsprechend 0,0548 g Cl.
II. 0,1422 g „ 0,2093 g Ag Cl „ 0,0517 g Cl.
III. 0,1854 g „ 0,2938 g CO_2 „ 0,0801 g C.
und 0,0585 g H_2O entsprechend 0,0065 g H.

Berechnet für	Gefunden		
$C_7 H_6 Cl_2 O_2$	I.	II.	III.
C = 43,54	—	—	43,21
H = 3,11	—	—	3,53
Cl = 36,75	36,31	36,39	—

Monobenzoylkresorcin.

1,2 g Kresorcin löst man in 20prozentiger Natriumkarbonatlösung und trägt unter kräftigem Umschütteln 2 g Benzolchlorid ein. Die abgeschiedene zähe Masse erhärtet unter Wasser und wird nach gutem Trocknen über Schwefelsäure aus schwersiedendem Petroläther umkristallisiert. Gedrungene, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 115—116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Sodalösung*). Die Ausbeute beträgt bis 55 Prozent der theoretischen.

*) Von Alkalilauge wurde es langsam aufgenommen.

I. 0,1793 g gaben 0,0817 g H_2O entsprechend 0,0091 g H und 0,4822 g CO_2 entsprechend 0,1314 g C.
II. 0,1734 g gaben 0,0788 g H_2O entsprechend 0,0088 g H und 0,4978 g CO_2 entsprechend 0,1275 g C.

	Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_6 < \frac{OH}{OOCH_5C_6} = C_{14}H_{12}O_3$		I.	II.
C =	73,68	73,31	73,56
H =	5,26	5,09	5,08

Dibenzoylkresorcin.

1 g Kresorcin löst man in 15prozentiger Natronlauge und trägt nach und nach unter kräftigem Umschütteln Benzolchlorid im Überschuss ein. Die abgeschiedene Masse lässt man unter Wasser erhärten und kristallisiert das Produkt aus Petroläther um, in dem es schwer aber doch leichter löslich ist als das Monobenzoyl-Produkt. In seinem Verhalten gleicht es diesem. Die Kristalle sind gleichfalls gedrungene, farblose Platten vom Schmelzpunkt 83°. In Natronlauge ist das Dibenzoylprodukt unlöslich.

I. 0,1800 g gaben 0,0760 g H_2O entsprechend 0,0085 g H und 0,4980 g CO_2 entsprechend 0,1358 g C.
II. 0,1830 g gaben 0,0807 g H_2O entsprechend 0,0090 g H und 0,5078 g CO_2 entsprechend 0,1384 g C.

	Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_6 < \frac{OOCH_5C_6}{OOCH_5C_6} = C_{21}H_{16}O_4$		I.	II.
C =	75,90	75,14	75,66
H =	4,85	4,72	4,90

Diacetylkresorcin.

1 Teil Kresorcin kocht man mit 8 Teilen Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflusskühler. Das Reaktionsgemisch giesst man in viel Wasser und lässt längere Zeit unter häufigem Umrühren stehen. Es scheiden sich gelbe ölige Tropfen ab, die man dann im Scheidetrichter vom Wasser trennt. Zur weiteren Reinigung unterwirft man das Produkt der fraktionierten Destillation im Vakuum. Zuerst geht Wasser und nicht in Reaktion getretenes überschüssiges Essigsäureanhydrid über, während die mittleren Fraktionen aus einer wasserhellen, öligen Flüssigkeit bestehen. Der Siedepunkt wurde unter gewöhnlichem Drucke bei 293—295°

gefunden. Das Präparat erstarrte nicht im Kältegemisch von Eis und Kochsalz.

I. 0,1525 g gaben 0,3535 g CO_2 entsprechend 0,0963 g C und 0,0839 g H_2O entsprechend 0,0093 g H.

II. 0,1424 g gaben 0,3297 g CO_2 entsprechend 0,0899 g C und 0,0767 g H_2O entsprechend 0,0085 g H.

	Berechnet für	Gefunden	
$CH_3\,C_6\,H_3 < \frac{OOCH_3C}{OOCH_3C} = C_{11}\,H_{12}\,O_4$		I.	II.
C =	63,46	63,21	63,14
H =	5,76	6,15	6,02

Kresorcindisazobenzol.

1,2 g Kresorcin löst man in einigen Kubikcentimetern Alkohol und lässt auf dem Wasserbade eine konzentrierte alkoholische Lösung von 4,5 g Diazoamidobenzol einwirken. Es scheidet sich bald ein voluminöser, roter Niederschlag von feinen Nädelchen ab. Nach dem Absaugen reinigt man ihn durch Fällen der konzentrierten Chloroformlösung mittels Petroläther. Smp. 211 – 212°. 1,2 g Kresorcin lieferte 1,9 g Disazoprodukt.

I. 0,0838 g gaben 12,1 $^c/_c$ feuchten Stickstoff bei 11° C und 750 $^m/_m$ Druck entsprechend 0,0142 g N.

II. 0,0905 g gaben 12,58 $^c/_c$ feuchten Stickstoff bei 11° C und 750 $^m/_m$ Druck entsprechend 0,0148 g N.

III. 0,1200 g gaben 0,0550 g H_2O entsprechend 0,0061 g H 0,3011 g CO_2 entsprechend 0,08216 g C.

	Berechnet für	Gefunden		
$CH_3\,C_6\,H\,(OH)_2\,(N=NC_6\,H_5)_2 =$ $C_{19}\,H_{16}\,N_4\,O_2$		I.	II.	III.
C =	68,67	—	—	68,41
H =	4,81	—	—	5,11
N =	16,86	16,87	16,36	—

Methylenbiskresorcin.

10 g Kresorcin wurden in 400 g 35prozentiger Schwefelsäure gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 4 g eine r34prozentigen Formaldehyd-Lösung. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit unter Erwärmung, der man durch Kühlung möglichst vorbeugt. Das Methylenbiskresorcin scheidet sich meistens mikrokristallinisch ab, zuweilen erhält man grössere Kristalle, Prismen, die oft in Büscheln vereinigt sind. Das

Präparat färbte sich beim Umkristallisieren rot und es gelang mir daher nicht, einheitliche Produkte mit konstanten Schmelzpunkten zu isolieren. Zwischen 195 und 200° C schmolz die Substanz unter Zersetzung. Die Analysenzahlen ergaben zu hohe Kohlenstoffresultate. Sonst verhielt sich Methylenbiskresorcin ganz wie die Methylenverbindungen anderer Phenole, es war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Trennung der Spaltungsphenole von Methylenbiskresorcin.

Die Trennung der in der schon beschriebenen Weise erhaltenen Phenole gestaltete sich äusserst einfach, da schon die fraktionierte Kristallisation aus Benzol zu analysenreinen Präparaten führte. Es schieden sich beim Erkalten der heissen Benzollösung dünne, farblose Plättchen ab vom Schmelzpunkt 124—125°. Diese gaben in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, die sehr schnell wieder verschwand unter Abscheidung weisser Flocken. Mit Natronlauge und Chloroform erhitzt, färbte sich die wässrige Lösung gelb. In allen diesen Eigenschaften stimmte also das bei der Spaltung erhaltene zweite Phenol mit Xylorcin überein. Die Analysen ergaben die für dieses Phenol verlangten Zahlen.

I. 0,1331 g Subst. gaben 0,0886 g H_2O entsprechend 0,0099 g H.
0,1331 g „ „ 0,3403 g CO_2 „ 0,0927 g C.
II. 0,1271 g „ „ 0,0832 g H_2O „ 0,0093 g H.
0,1271 g „ „ 0,3252 g CO_2 „ 0,0886 g C.

Berechnet für $C_7 H_{10} O_2$	Gefunden I.	II.
C = 69,56	69,71	69,77
H = 7,24	7,44	7,32

Zur weiteren Identifizierung stellte ich von dem erhaltenen Spaltungsphenol das Dibenzoylprodukt dar. Es resultierte ein in Alkalilauge unlösliches Dibenzoat vom Schmelzpunkt 154—155°. Das Phenol stimmte auch hierin mit Xylorcin überein. Dibenzoylprodukt Smp. 154—155°.
0,1555 g gaben 0,0773 g H_2O entsprechend 0,0086 g H.
0,1555 g „ 0,4340 g CO_2 „ 0,1183 g C.

	Berechnet für	Gefunden
$(CH_3)_2\ C_6\ H_2 < \frac{OOCH_5C_6}{OOCH_5C_6} = C_{22}\ H_{18}\ O_4$		
C =	76,30	76,11
H =	5,20	5,56

Aus den Benzolmutterlaugen des Xylorcins gewann ich Kresorcin zurück, das nach nochmaligem Umkristallisieren aus Petroläther den richtigen Schmelzpunkt 103—104° hatte.

Darstellung von Xylorcin.

1. Nitroxylidin 1:3:4:6.

Man löst 100 g Xylidin 1:3:4 Sdp. 212° in 1000 g konzentrierter Schwefelsäure, kühlt diese Lösung mit Eis und Kochsalz auf 0° ab und lässt aus einem Scheidetrichter unter stetem Rühren ein Gemisch von 75 g Salpetersäure von 1,48 spezifischem Gewicht und 300 g konzentrierter Schwefelsäure hinzutropfen. Man hält die Temperatur immer unter 0° und lässt, wenn alle Schwefelsäure hinzugegeben ist, eine Stunde stehen, dann verdünnt man gleichfalls gut kühlend auf 10 l Wasser. Hierauf neutralisiert man die Flüssigkeit mit Soda und koliert sodann den entstandenen Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen kristallisiert man aus 50prozentigem Alkohol um. Smp. 123°. 100 g Xylidin lieferten ungefähr 100 g Nitroprodukt.

2. Nitroxylenol.

20 g Nitroxylidin rieb ich mit 500 g 10prozentiger Schwefelsäure an und erhitzte die Masse zum Sieden. Unter fortwährendem Rühren liess ich tropfenweise eine konzentrierte Lösung von 8,2 g Natriumnitrit hinzufliessen.

Einige Zeit erhielt ich die Flüssigkeit noch im Sieden und filtrierte sie dann. Es schieden sich beim Erkalten reichliche Mengen gelber Nadeln ab. Den harzigen Rückstand zieht man des öfteren mit siedendem Wasser aus, bis er nichts mehr an dieses abgibt. Zur Identifizierung kristallisierte ich eine kleine Menge aus heisser Salzsäure um. Das Präparat gab den erwarteten Schmelzpunkt von 95°. Die Ausbeute betrug 50 Prozent der theoretischen.

Die Hauptmenge des Nitroxylenols verarbeitete ich ohne weitere Reinigung zu

3. Amidoxylenol.

Die Reduktion des Nitrokörpers wurde in der üblichen Weise mit Zinn und Salzsäure vorgenommen. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte Lösung fällte ich das Zinn aus.

Das Amidoxylenol isolierte ich nicht, sondern bestimmte in den Filtraten durch Eindampfen von 10 % den Gehalt der Lösung. Die überschüssige Salzsäure stumpft man teilweise mit Soda ab. Auf ein Molekül Amidoxylenol gibt man dann unter guter Kühlung ein Molekül Natriumnitrit hinzu. Die entstandene Diazoverbindung zersetzt man durch Kochen und entzieht der erkalteten und alkalisch gemachten Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther das gebildete Xylorcin. Die beiden letzten Reaktionen waren mit ziemlichen Verlusten verknüpft, sodass ich im ganzen aus 100 g in Arbeit genommenem Xylidin nur 16—18 g Xylorcin erhielt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhielt ich es in blendend weissen Kristallen.

Xylorcin.

Das Xylorcin kristallisiert aus Wasser je nach der Konzentration der Lösung entweder kristallwasserfrei in derben, grossen, polygonalen Platten, oder mit einem Molekül Kristallwasser in grossen, prismatischen Nadeln, die schon über Schwefelsäure ihr Kristallwasser abgeben. Smp. 124—125°

Mit Chloroform und Natronlauge erhitzt, färbt es sich gelb ohne Fluoreszenz. Mit Chlorkalklösung im Überschuss versetzt, tritt erst eine Gelbfärbung auf, dann wird die Lösung farblos.

Kristallwasserbestimmung von Xylorcin.

I. 0.2019 g verloren 0,0233 g H_2O.
II. 0,2145 g „ 0,0240 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_8 H_{10} O_2 + H_2O$	I.	II.
11,39%	11,54%	11,21%

Dibenzoylxylorcin.

Eine Lösung von Xylorcin in 20prozentiger Natriumkarbonatlösung wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Die sich abscheidende zähe Masse erhärtete bald unter Wasser und wurde nach dem Trocknen durch Um-

kristallisieren aus 90prozentigem Alkohol gereinigt. Smp. 154—155°. Farblose Prismen. Leicht löslich in heissem Alkohol, Äther, unlöslich in Alkalilaugen.

I. 0,1115 g gaben 0,0495 g H_2O entsprechend 0,0055 g H und 0,3116 g CO_2 entsprechend 0,0849 g C.

II. 0,1359 g gaben 0,0648 g H_2O entsprechend 0,0072 g H und 0,3787 g CO_2 eutsprechend 0,1032 g C.

	Berechnet für	Gefunden	
$(CH_3)_2\ C_6\ H_2 < \frac{OOCH_5C_6}{OOCH_5C_6} = C_{22}\ H_{18}\ O_4$		I.	II.
C	= 76,30	76,20	75,91
H	= 5,20	4,96	5,33

Methylenbisxylorcin.

1 g Xylorcin würde in 60 g 24prozentiger Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung mit 3,3 g reiner 3,4prozentiger Formaldehydlösung versetzt. Nach sechsstündigem Stehen saugte ich ab und kristallisierte den Niederschlag nach dem Trocknen aus verdünntem Alkohol um. Sechsseitige Täfelchen, die ein Molekül Kristallwasser enthalten, das sie bei 100° abgaben. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Smp. 251°. Die Umsetzung erfolgt fast quantitativ.

I. 0,1424 g Subst. verloren 0,0089 g H_2O.
II. 0,1429 g „ „ 0,0092 g H_2O.

	Berechnet für	Gefunden	
$CH_2\,[(CH_3)_2\,C_6\,H\,(OH)_2]_2 = C_{17}\ H_{20}\ O_4 + H_2O$		I.	II.
H_2O	= 5,88	5,75	6,4

I. 0,1335 g bei 100° getrocknet gaben 0,0876 g H_2O entsprechend 0,0097 g H und 0,3466 g CO_2 entsprechend 0,0945 g C.

II. 0,1337 g bei 100° getrocknet gaben 0,0846 g H_2O entsprechend 0,0094 g H und 0,3467 g CO_2 entsprechend 0,0945 g C.

	Berechnet für	Gefunden	
$CH_2\,[(CH_3)_2\,C_6\,H\,(OH)_2]_2 = C_{17}\ H_{20}\ O_4$		I.	II.
C	= 70,83	70,79	70,71
H	= 6,95	7,26	7,08

Monobromxylorcin.

Fein zerriebenes Xylorcin wird in Chloroform suspendiert und mit gleichfalls mit Chloroform verdünntem Brom nach und nach im Überschuss versetzt. Der nach Verdunsten des

Chloroforms bleibende Rückstand wird zwischen Filtrierpapier abgepresst und nach dem Trocknen aus Petroläther umkristallisiert. Feine filzige Nadeln. Smp. 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Teilweise ohne Zersetzung sublimierbar.

I. 0,1621 g gaben 0,1398 g Ag Br entsprechend 0,0594 g Br.
II. 0,1421 g „ 0,1216 g Ag Br „ 0,0517 g Br.
III. 0,2189 g „ 0,0792 g H_2O „ 0,0088 g H
und 0,3553 g CO_2 entsprechend 0,0968 g C.

Berechnet für	Gefunden		
$C_8 H_9 O_2 Br$	I.	II.	III.
C = 44,24	—	—	44,26
H = 4,15	—	—	4,94
Br = 36,86	36,69	36,41	—

Methylenbistrimethyl 1:2:3 phendiol 4:6.

1 g Trimethylphendiol Smp. 163—164° wird in 110 g 10prozentiger Schwefelsäure gelöst und 3,2 g einer 3,4prozentigen Formaldehydlösung versetzt. Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit. Nach fünfstündigem Stehen filtriert man den voluminösen Niederschlag ab, wäscht gut aus und reinigt ihn nach dem Trocknen durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser. Farblose Nädelchen. Smp. 228—229°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0,1074 g gaben 0,0724 g H_2O entsprechend 0,0081 g H und 0,2848 g CO_2 entsprechend 0,0776 g C.

Berechnet für	Gefunden
$CH_2 [(CH_3)_3 C_6 (OH)_2]_2 = C_{19} H_{24} O_4$	
C = 72,12	72,31
H = 7,59	7,54

Zusammenfassung der Resultate.

1. Methylenbisresorcin zerfällt bei der Spaltung mit Natronlauge und Zinkstaub in Resorcin und Kresorcin.

2. Methylenbiskresorcin zerfällt unter den gleichen Bedingungen in Kresorcin und Xylorcin.

3 Methylenbisxylorcin sowie Methylenbistrimethylphendiol können durch Natronlauge und Zinkstaub nicht mehr zerlegt werden.

4. Bei der Benzoylierung des Kresorcins in Sodalösung gewinnt man leicht ein kristallisiertes Monobenzoylkresorcin. (Smp. 115—116°.) Von sonstigen neuen Kresorcinderivaten stellte ich dar:

Dibenzoylkresorcin (Smp. 83°).
Diacetylkresorcin (Sdp. 293—295°).
Dibromkresorcin (Smp. 86—87°).
Tetrabromkresorcin (Smp. 99—100°).
Dichlorkresorcin (Smp. 78—79°).
Tetrachlorkresorcin (Smp. 69—70°).
Kresorcindisazobenzol (Smp. 211—212°).
Methylenbiskresorcin.

5. Xylorcin kristallisiert je nach den Verhältnissen kristallwasserfrei oder mit einem Molekül Wasser. Von neuen Xylorcinderivaten stellte ich dar:

Dibenzoylxylorcin (Smp. 153—154°).
Methylenbisxylorcin (Smp. 251°).
Monobromxylorcin (Smp. 119—120°).

6. Zum Schluss stellte ich Methylenbistrimethylphendiol dar: (Smp. 228—229°.)